

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279239

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/48		9051-4C		
7/00	J	9165-4C		
	W	9165-4C		
47/36	N	7433-4C		
C 0 8 B 37/08	A	7433-4C		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-106179

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 390021393

北海道曹達株式会社

北海道札幌市中央区北二条西3丁目1番地  
13

(71)出願人 390003001

川研ファインケミカル株式会社

東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号

(72)発明者 小林 栄治

北海道登別市千歳町4丁目1番地6号

(72)発明者 大熊 恒雄

北海道登別市柏木町2丁目25番地

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 保湿剤及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサンを含む保湿性能の改善された保湿剤及びその製造方法を提供する。

【構成】 N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物からなる保湿剤。

6-O-(カルボキシメチル)キチンをアルカリ溶液中で反応させて、該キチンの一部を脱アセチル化して6-O-(カルボキシメチル)キトサン50~75モル%と6-O-(カルボキシメチル)キチン50~25モル%の組成物を得る工程と、該組成物にサクシノイル化剤を反応させて、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物を得る工程からなる保湿剤の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物からなる保湿剤。

【請求項2】 該保湿剤が、6-O-(カルボキシメチル)キチンの一部を脱アセチル化する工程と、該脱アセチル化物をサクシノイル化反応させる工程を経由して得られるものである請求項1の保湿剤。

【請求項3】 6-O-(カルボキシメチル)キチンをアルカリ溶液中で反応させて、該キチンの一部を脱アセチル化して6-O-(カルボキシメチル)キトサン50~75モル%と6-O-(カルボキシメチル)キチン50~25モル%の組成物を得る工程と、該組成物にサクシノイル化剤を反応させて、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物を得る工程からなる保湿剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサンを含む組成物からなる保湿剤及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】保湿性能を有する化合物として、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサンが提案されている(特開平2-105801号)。このものは、安価であるという利点を有し、また、ヒアルロン酸を同程度の保湿性能を有するものの、その保湿性能は未だ不十分で、乾燥下\*

\*で使用する化粧水や乳液等に用いる保湿剤としては、不満足のものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサンを含む保湿性能の改善された保湿剤及びその製造方法を提供することをその課題とする。

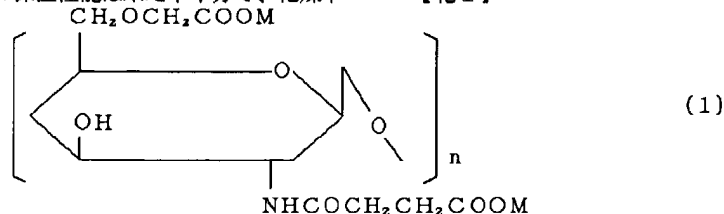
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物からなる保湿剤が提供される。また、本発明によれば、6-O-(カルボキシメチル)キチンをアルカリ溶液中で反応させて、該キチンの一部を脱アセチル化して6-O-(カルボキシメチル)キトサン50~75モル%と6-O-(カルボキシメチル)キチン50~25モル%の組成物を得る工程と、該組成物にサクシノイル化剤を反応させて、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物を得る工程からなる保湿剤の製造方法が提供される。

【0005】本発明の保湿剤を構成するN-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン、6-O-(カルボキシメチル)キトサン及び6-O-(カルボキシメチル)キチンは、それぞれ次の一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で表わされる。

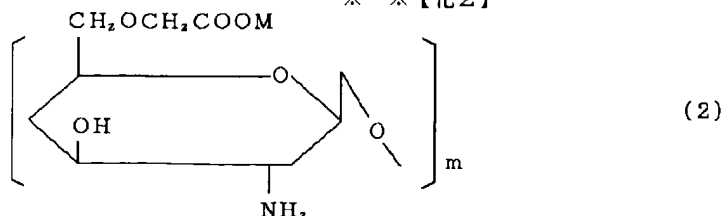
## 【0006】

## 【化1】



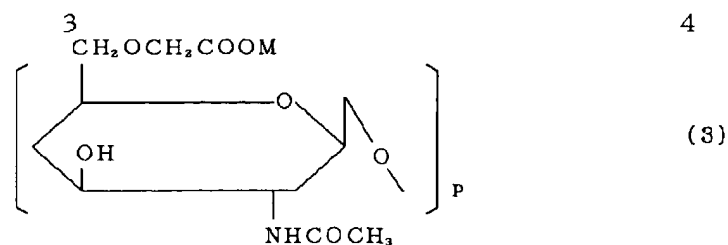
## 【0007】

## ※ ※【化2】



## 【0008】

## ★50★【化3】



前記式中、Mは水素又はアルカリ金属を示し、n、m及びpは10～5000の整数を示す。

【0009】本発明の保湿剤を得るには、6-O-（カルボキシメチル）キトサンを2～20wt%、好ましくは4～12wt%の苛性ソーダや苛性カリ等のアルカリ性物質を含むアルカリ溶液中で20～100℃、好ましくは40～80℃の温度で1～24時間、好ましくは3～8時間反応させ、そのキチンの一部を脱アセチル化して6-O-（カルボキシメチル）キトサン50～75モル%と6-O-（カルボキシメチル）キチン25～50モル%からなる組成物を得る。次いで、この組成物に鉱酸又は有機酸を加えて中和した後、サクシノイル化剤を加えて、6-O-（カルボキシメチル）キチンと反応させて、N-（3-カルボキシプロパノイル）-6-O-（カルボキシメチル）キトサン40～65モル%、6-O-（カルボキシメチル）キトサン5～20モル%及び6-O-（カルボキシメチル）キチン25～50モル%の組成物を含む反応液を得る。この反応におけるサクシノイル化剤の添加量は、出発原料として用いた6-O-（カルボキシメチル）キチンに対して、1～4倍当量、好ましくは1～2倍当量である。反応温度は10～70℃、好ましくは20～60℃で、反応時間は1～24時間、好ましくは2～6時間である。サクシノイル化剤としては、通常、無水コハク酸が用いられる。前記のようにして得られた反応液を透析膜処理するか、あるいはメタノールやアセトン等の貧溶媒で沈殿物を析出させて、付着する塩類を分離することにより本発明の保湿剤を得る。

【0010】本発明の保湿剤は、前記したように、N-（3-カルボキシプロパノイル）-6-O-（カルボキシメチル）キトサン40～65モル%、好ましくは45～60モル%、6-O-（カルボキシメチル）キトサン5～20モル%、好ましくは10～15モル%及び6-O-（カルボキシメチル）キチン25～50モル%、好ましくは30～45モル%からなる。このような成分組成にすることにより、従来のN-（3-カルボキシプロパノイル）-6-O-（カルボキシメチル）キトサンからなる保湿剤よりも高い保湿性能を有する保湿剤を得ることができる。さらに、本発明においては、前記した6-O-（カルボキシメチル）キチンの脱アセチル化工程と、この工程で得られた反応物にサクシノイル化剤を反応させる工程からなる一連の反応工程を経由して得られた保湿剤の使用が好ましい。本発明の保湿剤を構成す\*50

\*る各成分を単に混合して形成した保湿剤はpH3～8では白濁を生じ、その安定性に問題が残り、中性～弱酸性の用途には不向きである。これに対し、前記一連の工程を経由して得られた保湿剤ではこのような問題は解消される。

#### 【0011】

【発明の効果】本発明の保湿剤は、著しく高められた保湿性能を有し、その保湿性能は従来のヒアルロン酸よりも大幅にすぐれたものである。本発明の保湿剤は、粉末又は溶液状で、各種化粧品や、医薬品等の分野において有利に用いられる。

#### 【0012】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

6-O-（カルボキシメチル）キチン140gを6wt%NaOH4000gに溶解し、70℃にて6時間かくはん下で脱アセチル化反応させる。冷却後、酢酸にてpHを6.5に調整し、無水コハク酸74g（1.5倍当量）を添加し50℃にて2時間かくはん下で反応させる。10リットルのメタノールを反応液に添加し、粗製N-（3-カルボキシプロパノイル）-6-O-（カルボキシメチル）キトサン（1）、6-O-（カルボキシメチル）キトサン（2）、6-O-（カルボキシメチル）キチン（3）からなる組成物をえた。これをさらにメタノールで洗浄し、付着塩類を分離後、乾燥器にて乾燥し、白色の精製された成分（1）、（2）、（3）の組成物からなる保湿剤組成物120gを得た。このときの成分（1）、（2）及び（3）の組成割合（モル割合）はそれぞれ53%、12%、35%であった。

#### 【0013】比較例1

6-O-（カルボキシメチル）キチン140gを20wt%NaOH4000gに溶解し、100℃にて6時間かくはん下で反応を行う以外は実施例1と同様に操作する。茶褐色の成分（1）、（2）、（3）からなる組成物100gを得た。このときの成分（1）、（2）及び（3）の組成割合（モル割合）はそれぞれ67%、18%、15%であった。

##### 比較例2

無水コハク酸250g（5倍当量）を添加する以外は実施例1と同様に操作する。白色の精製された成分（1）、（2）、（3）からなる保湿剤組成物120gを得た。このときの成分（1）、（2）及び（3）の組成割合（モル割合）

5

はそれぞれ59%、4%、37%であった。

#### 比較例3

6-O-(カルボキシメチル)キチン140gを6wt%NaOH4000gに溶解し、70℃にて6時間かくはん下で反応させる。冷却後、酢酸にてPHを6.5に調整した後、メタノールを加えて沈殿物を析出させ、さらにメタノール洗浄により付着塩類の除去を行なった以外は実施例1と同様に操作する。無水コハク酸を添加した時点でゲルが生成してサクシノイル化反応が阻害された。白色の精製された成分(1)、(2)、(3)の混合物100gを得たが、このときの成分(1)、(2)及び(3)の組成割合(モル割合)はそれぞれ16%、47%、37%であった。

#### 実施例2

本発明の組成割合になるように、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン、6-O-(カルボキシメチル)キトサン及び6-O-(カルボキシメチル)キチンをそれぞれ混合した。このときの成分(1)、(2)及び(3)の組成割合(モル割合)はそれぞれ52%、15%、33%であった。この\*20

6

\*混合物はpH2の酸性溶液には均一に溶解したが、水中に溶解させたとこ、白濁を生じた。

【0014】次に、前記のようにして得た各保湿剤について、以下のようにしてその保湿性能を評価した。

(保湿性試験)2×2cmに切り取ったろ紙に0.1wt%の各保湿剤水溶液を10マイクロリットル浸透させ、重量変化を毎分8分まで測定し、3～8分までの経時的な重さの変化を対数グラフにプロットする。直線を引き、その傾きより、水分蒸発速度を相関性で算出し、保湿性として評価した。その結果を表1に示す。比較のため6-O-(カルボキシメチル)キチン(CM-キチン)、ヒアルロン酸及び水の水分蒸発始度測定結果を表1に示す。なお、表1に示す成分(1)、成分(2)及び成分(3)の内容は次の通りである。

成分(1): N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン

成分(2): 6-O-(カルボキシメチル)キトサン

成分(3): 6-O-(カルボキシメチル)キチン

【0015】

【表1】

番 号	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	CM- キチン	ヒアル ロン酸	水
水分蒸発 速度 -K×1000	15	20	19	25	20	20	29
保 湿 剤 組 成	成分(1)	53%	68%	59%	16%	0%	—
	成分(2)	12%	17%	4%	47%	0%	—
	成分(3)	35%	15%	37%	37%	100%	—

【0016】表1に示した結果からわかるように、本発明の保湿剤は従来のヒアルロン酸に比べてその保湿力は大幅にすぐれている。また、本発明の組成割合からはず※

※れた組成割合の比較例1、比較例2、比較例3のうち比較例1、比較例2はヒアルロン酸並の保湿力にとどまり、比較例3は大幅に保湿力が劣った。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年6月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来技術及びその問題点】保湿性能を有する化合物として、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサンが提案されている(特開

平2-105801号)。このものは、安価であるという利点を有し、また、ヒアルロン酸と同程度の保湿性能を有するものの、その保湿性能は未だ不十分で、乾燥下で使用する化粧水や乳液等に用いる保湿剤としては、不満足のものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】本発明の保湿剤を得るには、6-O-(カルボキシメチル)キチンを2~20wt%、好ましくは4~12wt%の苛性ソーダや苛性カリ等のアルカリ性物質を含むアルカリ溶液中で20~100℃、好ましくは40~80℃の温度で1~24時間、好ましくは3~8時間反応させ、そのキチンの一部を脱アセチル化して6-O-(カルボキシメチル)キトサン50~75モル%と6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%からなる組成物を得る。次いで、この組成物に鉱酸又は有機酸を加えて中和した後、サクシノイル化剤を加えて、6-O-(カルボキシメチル)キトサンと反応させて、N-(3-カルボキシプロパノイル)-6-O-(カルボキシメチル)キトサン40~65モル%、6-O-

O-(カルボキシメチル)キトサン5~20モル%及び6-O-(カルボキシメチル)キチン25~50モル%の組成物を含む反応液を得る。この反応におけるサクシノイル化剤の添加量は、出発原料として用いた6-O-(カルボキシメチル)キチンに対して、1~4倍当量、好ましくは1~2倍当量である。反応温度は10~70℃、好ましくは20~60℃で、反応時間は1~24時間、好ましくは2~6時間である。サクシノイル化剤としては、通常、無水コハク酸が用いられる。前記のようにして得られた反応液を透析膜処理するか、あるいはメタノールやアセトン等の貧溶媒で沈殿物を析出させて、付着する塩類を分離することにより本発明の保湿剤を得る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C09K 3/00

識別記号

片内整理番号

N 8517-4H

F I

技術表示箇所

(72)発明者 石川 和裕

北海道登別市千歳町4丁目1番地16号

(72)発明者 境 勝義

北海道登別市千歳町4丁目3番地

(72)発明者 長島 徹哉

埼玉県入間郡越生町大字越生699番地